

SPECTROPHOTOMETER

Patent Number: JP2000097774
Publication date: 2000-04-07
Inventor(s): YOKOTA KASUMI; IKEDA EICHIYUU
Applicant(s): SHIMADZU CORP
Requested Patent: ☐ JP2000097774
Application Number: JP19980270795 19980925
Priority Number(s):
IPC Classification: G01J3/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To enlarge dynamic range of a photodetector substantially.

SOLUTION: Spectroscopic measurement is performed a plurality of times for a standard white plate by changing the shutter speed of a CCD sensor 4 in advance and a relation between the shutter speed and the wavelength range causing no saturation of charge storage is determined and stored in a wavelength setting memory 12. Results of the plurality of times of spectroscopic measurement performed for the same sample while changing the shutter speed are stored temporarily in a data memory 11 and a data is selected for each wavelength range with reference to the data stored in the memory 12. A corrective operating section 14 performs multiplication of a specific data in order to correct difference of light receiving amount due to difference of the shutter speed. Consequently, a micro level receiving light can be detected even in a wavelength band where the emission intensity of a light source 1 is low.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-97774

(P2000-97774A)

(43)公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51)IntCl.⁷

G 0 1 J 3/28

識別記号

F I

G 0 1 J 3/28

テーマト* (参考)

2 G 0 2 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-270795

(22)出願日 平成10年9月25日(1998.9.25)

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 横田 佳澄

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(72)発明者 池田 英柱

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(74)代理人 100095670

弁理士 小林 良平

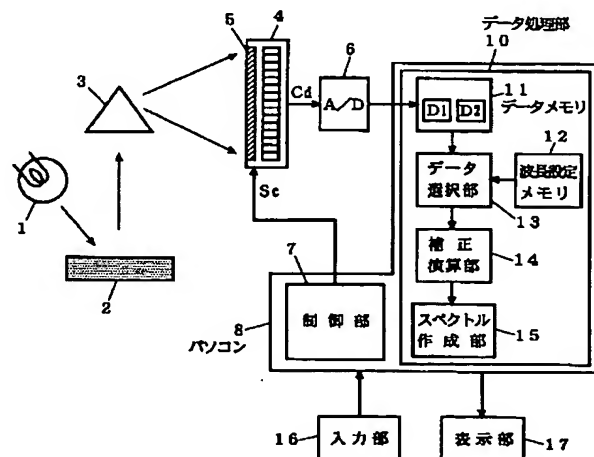
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分光光度計

(57)【要約】

【課題】 光検出器のダイナミックレンジを実質的に拡大する。

【解決手段】 予めCCDセンサ4のシャッタ速度を変えて標準白板に対する分光測定を複数回行い、電荷蓄積の飽和が生じないシャッタ速度と波長範囲との関係を調べて波長設定メモリ12に格納しておく。分光測定時にはシャッタ速度を変えて同一試料に対する分光測定を複数回行った結果をそれぞれデータメモリ11に一旦蓄積し、メモリ12に格納しておいたデータを参照して波長範囲毎にデータを選択する。補正演算部14はシャッタ速度の相違による受光量の相違を補正すべく所定データに乗算を行う。これにより、光源1の発光強度の低い波長帯域においても微小レベルの受光量の検出が可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分光器により波長分散された光を複数の微小受光素子を有する光検出器をもって同時に検出する、或いは分光器により取り出された単色光の波長を走査しながら単一の光検出器で検出する分光光度計において、

- a) 光検出器の受光面に到達する測定光の光量を変化させる光量調節手段と、
 - b) 該光量調節手段により測定光の光量を変えて所定波長範囲に亘る複数回の測定を実行する制御手段と、
 - c) 予め定められた波長毎に又は所定の波長範囲毎に、測定光の光量の相違する分光測定の結果取得されたデータを選択するデータ選択手段と、
 - d) 該選択されたデータに対して測定光の光量の相違を補正する補正演算を行う補正手段と、
- を備えることを特徴とする分光光度計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外・可視分光光度計、赤外分光光度計などの分光光度計に関する。

【0002】

【従来の技術】 図4は、色彩測定などに利用される分光光度計の光学系の概略構成図である。光源1から発した光は試料2に照射され、試料2の表面からの反射光は回折格子を備えた分光器3に導入される。分光器3は反射光を波長方向に分散し、一次元方向に多数の微小受光素子を配列して成る光検出器4へ送る。光検出器4の各微小受光素子は、それぞれ異なる波長を有する単色光である分散光を同時に検出する。この光検出器4の出力信号を適宜に処理することにより、横軸に波長、縦軸に反射率をとった反射スペクトルを作成することができる。光検出器4としては、CCD受光素子を配列したCCDラインセンサやホトダイオードを配列したホトダイオードアレイなどを利用することができる。

【0003】 一般に、これらの光検出器4は、所定の光強度以上では入射光の光強度が増加しても出力の電気信号が増加しない、いわゆる飽和特性を示す。一方、光源1の発光強度は測定波長範囲内で均一ではない。そこで、分光測定を行うに先立って、測定波長範囲内で光検出器4への入射光の光強度が最大になる波長に対しても光検出器4の出力が飽和しないように、例えば標準試料などを利用して入射光の強さを調整しておくことが好ましい。これによれば、光検出器4の出力が飽和してしまうほどの強い光が受光面に到達することを避けることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、反面、光源1の発光強度自体が低いような波長においては、光検出器4の出力が飽和するような入射光の光強度よりも遙かに低いレベルでもって受光光の検出を行うことにな

る。すなわち、このような波長帯域では光検出器4のダイナミックレンジが実質的に狭くなり、例えば僅かな反射率の相違などの検出が困難であるという問題があった。

【0005】 本発明は上記課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、全測定波長範囲に亘って光検出器のダイナミックレンジを十分に活用することができる分光光度計を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために成された本発明は、分光器により波長分散された光を複数の微小受光素子を有する光検出器をもって同時に検出する、或いは分光器により取り出された単色光の波長を走査しながら単一の光検出器で検出する分光光度計において、

- a) 光検出器の受光面に到達する測定光の光量を変化させる光量調節手段と、
 - b) 該光量調節手段により測定光の光量を変えて所定波長範囲に亘る複数回の測定を実行する制御手段と、
 - c) 予め定められた波長毎に又は所定の波長範囲毎に、測定光の光量の相違する分光測定の結果取得されたデータを選択するデータ選択手段と、
 - d) 該選択されたデータに対して測定光の光量の相違を補正する補正演算を行う補正手段と、
- を備えることを特徴としている。

【0007】 ここで、測定光の光量とは、分光測定を行っているときに光検出器の受光面に達する光の積算量である。

【0008】 上記光量調節手段は種々の構成とすることができるが、例えば光源自体の発光強度を調節する手段、光源から光検出器に至る光路中のいずれかの位置において光の一部を遮蔽する手段、或いは、光源から光検出器に至る光路中のいずれかの位置において光の通過する時間を制限する手段などを用いることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明に係る分光光度計では、例えば、上記光量調節手段を用いて光量を変化させつつ標準試料の分光測定を複数回行うことによって、光検出器の出力が飽和しない範囲で極力大きな出力が得られるような光量と波長又は波長範囲との関係を予め調べて保持しておく。上記標準試料は各波長において光の減衰が小さいものであることが好ましく、反射型の測定では反射率が高い試料、吸収型の測定では吸光度の小さい試料とする。

【0010】 目的とする試料の測定に際して、制御手段は先の測定と同様に測定光の光量を変化させつつ複数回の分光測定を実行し、光検出器により測定波長範囲に対応する複数組のデータを取得する。データ選択手段は予め調べておいた上記情報に基づいて、各波長毎又は所定波長範囲の区分毎に、複数組のデータの中から適切なデ

ータを選択する。すなわち、光源の発光強度が低い波長に対しては測定光の光量を相対的に大きくした分光測定によるデータを選択し、一方、光源の発光強度が高い波長に対しては測定光の光量を相対的に小さくした分光測定によるデータを選択する。そして補正手段は、いずれかの分光測定を基準とし、他の分光測定により得られたデータに光量差に応じた所定値を乗じる或いは該データを所定値で除することにより、測定光の光量差を補正する。

【0011】

【発明の効果】本発明に係る分光光度計によれば、特に光源の発光強度自体が低いような波長帯域では光量が増加されて分光測定がなされるので、従来は検出することができなかったような小レベルの受光光も確実に検出することができる。すなわち、このような波長帯域においても光検出器のダイナミックレンジを十分に活用することが可能となる。

【0012】

【実施例】以下、本発明に係る分光光度計の一実施例について図を参照して説明する。本実施例の分光光度計の光学系は、分光器により波長分散された光を複数の微小受光素子を有する光検出器をもって同時に検出する構成であるが、分光器により取り出された単色光の波長を走査しながら唯一の光検出器で検出する構成においても本発明が適用可能であることは明らかである。

【0013】図1は本実施例による反射測定型の分光光度計の要部の構成図である。光源1から発せられた光は試料2に照射され、試料2からの反射光が回折格子を備えた分光器3に導入される。分光器3はその光を波長方向に分散し、微小受光素子が一次元状に配列されたCCDラインセンサ4へと送る。このCCDラインセンサ4は電子的に受光面を遮蔽するシャッタ5を備えており、制御部7から与えられるシャッタ開閉制御信号Scにて指示された開放時間に応じて、各CCD受光素子の受光面に到達する光量を調節できるようになっている。

【0014】上記CCDラインセンサ4の出力信号Cdは、A/D変換器(A/D)6を介してデータ処理部10へと入力される。データ処理部10は、データメモリ11、波長設定メモリ12、データ選択部13、補正演算部14、スペクトル作成部15などを機能的に含んで構成されており、データ処理部10と上記制御部7とは周知のパーソナルコンピュータ(パソコン)8などによって具現化される。このパソコン8には、キーボードなどの入力部16と、ディスプレイモニタなどの表示部17とが接続されている。なお、データ処理部10や制御部7は必ずしもパソコン8で構成する必要はなく、専用のハードウェアをもって構成してもよい。

【0015】この分光光度計では、波長方向に分散された光がCCDラインセンサ4の各CCD受光素子に同時に入射するから、1回の分光測定において、CCDライ

ンセンサ4を構成するCCD受光素子の数(例えば512、1024など)に相当する数のデータが取得される。データメモリ11は、少なくとも2回の分光測定によって取得されるデータを蓄積可能な容量を有している。

【0016】一方、波長設定メモリ12の記憶容量は適かに少量であって、次のような測定によって予め(例えば当該装置の工場出荷前に)算出された波長データが格納される。この波長データの算出方法について図2を参照して説明する。

【0017】試料2として所定の測定位置に標準白板が載置されると、制御部7はシャッタ開放速度を「高速」に設定して1回目の分光測定を実行する。この「高速」のシャッタ開放速度は後記「低速」のシャッタ開放速度よりも4倍速いものとする。このため、CCDラインセンサ4の各CCD受光素子の受光面に到達する光量(つまり各CCD受光素子での電荷蓄積量)は「低速」のシャッタ開放速度である場合に比べて4分の1になる。この1回目の分光測定の結果、例えば図2(a)に示すスペクトルに対応したデータが取得される。

【0018】次に、制御部7はシャッタ開放速度を「低速」に設定した上で、1回目の分光測定と同様に2回目の分光測定を実行する。このとき、CCDラインセンサ4の各CCD受光素子の受光面に到達する光量は上記「高速」シャッタ開放速度の場合の4倍になり、例えば図2(b)に示すスペクトルに対応するデータが取得される。図2(b)に明らかなように、元来、光の強度が相対的に高い波長帯域では、対応するCCD受光素子への入射光の総量が該CCD受光素子の最大電荷蓄積量を越えてしまうため、その出力信号は最大電荷蓄積量に対応した飽和強度Is近傍で飽和してしまう。

【0019】このようなスペクトル波形を基にして出力が飽和する波長帯域を調べることができるので、飽和が生じない範囲において極力大きな出力が得られるような波長範囲とシャッタ開放速度との対応関係を決定する。例えば図2に示した例では、波長λb以下及び波長λc以上の範囲では「低速」シャッタ開放速度が適当であり、λb〜λcなる波長範囲では「高速」シャッタ開放速度が適当である。そこで、このような情報を波長データとして波長設定メモリ12に格納しておく。

【0020】なお、このような判断は人間が行ってもよいし、自動的に行えるようにしてもよい。光路構成が同一であって、光源1やCCDラインセンサ4の特性が揃っている場合には、複数の分光光度計に対して個別に上述のような測定を行う必要はなく、任意の分光光度計において求めた波長データを他の分光光度計に適用することができる。

【0021】次に、本実施例の分光光度計により目的試料の分光測定を行う際の動作を、図3を参照しつつ説明する。測定者が試料2を所定位置に載置して入力部16

を介し測定を開始を指示すると、制御部7はまずシャッタ開放速度を「高速」に設定し1回目の分光測定を実行する。このときにはシャッタ5の開放時間が短いため、CCDラインセンサ4の各CCD受光素子で蓄積される電荷量は相対的に少ない。この各CCD受光素子で得られた信号はそれぞれA/D変換器6にてデジタルデータに変換され、データメモリ11に蓄積される。その結果、データメモリ11には、例えば図3(a)に示すスペクトルに対応するデータD1が蓄積される。なお、一般に測定する試料の反射率は標準白板の反射率より小さいため、図3(a)のスペクトル曲線のレベルは図2(a)のスペクトル曲線のレベル以下となる。

【0022】制御部7は引き続いてシャッタ開放速度を「低速」に設定し、1回目の分光測定と同様にして2回目の分光測定を実行する。このときにCCDラインセンサ4の各CCD受光素子で得られた信号も、デジタルデータに変換されてデータメモリ11に蓄積される。データメモリ11には、例えば図3(b)に示すスペクトルに対応するデータD2が蓄積される。

【0023】その後、データ選択部13は波長設定メモリ12に格納されている波長データを基に、2回の分光測定で取得されたデータD1、D2を適宜選択的に読み出す。すなわち、 λa (測定下限波長) $\sim \lambda b$ 、及び $\lambda c \sim \lambda d$ (測定上限波長) の波長範囲では2回目の分光測定に対応するデータD2を読み出し、 $\lambda b \sim \lambda c$ の波長範囲では1回目の分光測定に対応するデータD1を読み出して補正演算部14へ送る。

【0024】1回目の分光測定時の光量は2回目の分光測定時の光量の4分の1であるから、この差を補正するため、補正演算部14は $\lambda b \sim \lambda c$ の波長範囲に対応して読み出された1回目の分光測定による各データに4を乗じ、一方、2回目の分光測定による各データはそのままスペクトル作成部15へと送る。

【0025】スペクトル作成部15は、補正演算を施されたデータとそれ以外のデータとを波長に沿って並べ、図3(c)に示すようなスペクトル曲線を作成する。そして、このスペクトルを基に各波長毎の反射率を計算し、反射率スペクトルを作成する。勿論、このようなスペクトル作成の過程では、例えばノイズ成分の低減や波長ずれの補正などを目的として従来行われている各種データ処理を行い、正確なスペクトルを作成することが望ましい。

【0026】このようにして、光源1の発光強度が低い $\lambda a \sim \lambda b$ 及び $\lambda c \sim \lambda d$ の波長範囲では長い電荷蓄積時間に対応したデータが選択され、一方光源1の発光強度が高い $\lambda b \sim \lambda c$ の波長範囲では短い電荷蓄積時間に対応したデータが選択される。したがって、 $\lambda a \sim \lambda b$ 及び $\lambda c \sim \lambda d$ の波長範囲では実質的にダイナミックレンジが拡大されたこととなり、より微小レベルの受光光を検出してスペクトルに反映させることが可能となる。

【0027】なお、上記実施例ではCCDラインセンサ4により検出された全てのデータを一旦データメモリ11に蓄積していたが、CCDラインセンサ4の各CCD受光素子と波長との対応付けは予めわかっているため、必要な波長範囲に相当する受光素子から得られたデータを取捨選択しながらデータメモリ11に書き込むような構成としてもよい。

【0028】また、上記実施例は光検出器としてCCDラインセンサを用いているので、光量調節手段として電子式のシャッタを用いるのが便利であるが、光量調節手段はそれ以外の種々の方法を採用することができる。例えば、光検出器としてホトダイオードアレイなどを用いる場合には、光量調節手段として光路中にNDフィルタを挿入・退避する機構を利用するとよい。また、光源の発光光量自体を制御可能な場合には、これを制御して光量を調節してもよい。

【0029】また、上記実施例では「高速」又は「低速」の二段階にシャッタ開放速度を変える構成としていたが、より細かいステップで他段階にシャッタ開放速度を変える構成とすれば、各波長に対してより適切にダイナミックレンジ拡大の効果をを得ることができる。

【0030】更に本発明は、一次元状の試料像に対応した光を分光器により該試料像に直交する方向に波長分散し、この二次元状に広がりをもつ光をCCDイメージセンサなどの面状の光検出器で検出する構成にも適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による分光光度計の要部の構成図。

【図2】 波長データ決定時の処理動作を説明するための図。

【図3】 目的試料測定時の処理動作を説明するための図。

【図4】 反射測定型の分光光度計の光学系の概略構成図。

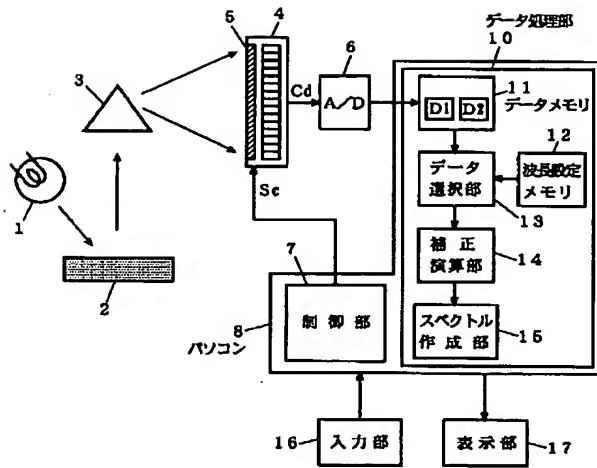
【符号の説明】

- 1…光源
- 2…試料
- 3…分光器
- 4…CCDラインセンサ
- 5…シャッタ
- 6…A/D変換器(A/D)
- 7…制御部
- 8…パーソナルコンピュータ(パソコン)
- 10…データ処理部
- 11…データメモリ
- 12…波長設定メモリ
- 13…データ選択部
- 14…補正演算部
- 15…スペクトル作成部

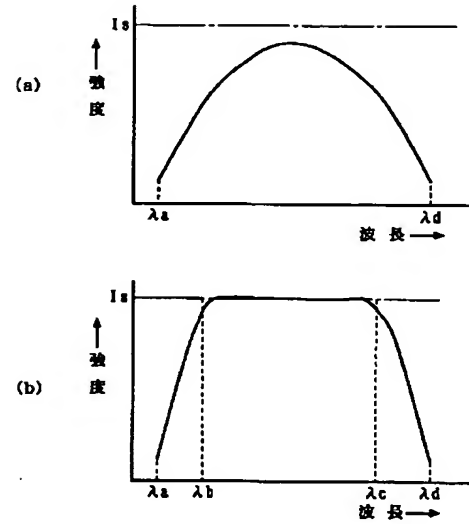
16…入力部

17…表示部

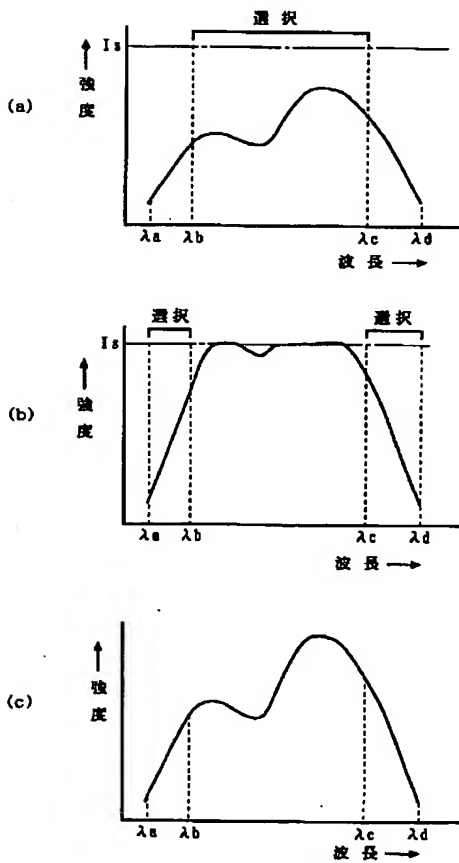
【図1】



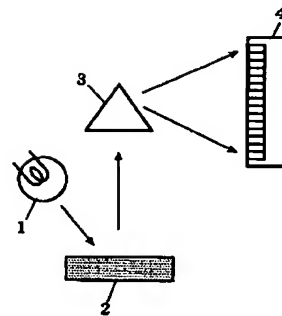
【図2】



【図3】



【図4】



(6) 開2000-97774 (P2000-9774)

フロントページの続き

Fターム(参考) 2G020 CA02 CB04 CB21 CB42 CB43
CC02 CC13 CC31 CC48 CD03
CD12 CD24 CD31 CD32 CD34
CD37 CD38 CD39 CD51